Racemie bei isomeren Hydrazonen von Phenacylaminen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität
Erlangen

vorgelegt von

Oscar Küspert

aus Schweinfurt a/M.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Mai 1929.

Erlangen

Druck der Buch- und Akzidenzdruckerei Höfer & Limmert
1929.

29:852

Referent: Geheimrat Univ.-Prof. Dr. M. Busch.
Dekan: Univ.-Prof. Dr. R. Reiger.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsübersicht.

Seite

Phenacylcyclohexylamin: 14
-phenylhydrazon 15
-o-tolylhydrazon: 17
Umlagerung der Isomeren 17
Kondensation mit Aldehyden 20
Racemisierung 22
-benzylphenylhydrazon: 23

Phenacyl-p-toluidin:
-methylphenylhydrazon: 24
Umlagerung in Eisessig 24
Bildung des Racemates und seine Spaltung . 25

Phenacyl-1-methylanilin:
-benzylphenylhydrazon: 27
Umlagerung und Racemisierung 27
-o-nitrobenzylphenylhydrazon 29
-methylphenylhydrazon 30
-o-tolylhydrazon 31

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533908_0030

Theoretischer Teil.

Die Hypothese von J. H. van't Hoff und Wislicenus über die Verschiedenheit räumlicher Atomlagerung im Molekülkomplex einer mit asymmetrischen, bezw. mit doppelt gebundenen C-atomen ausgestatteten Verbindung erfuhr einen wertvollen Ausbau durch die viel umstrittene Hantzsch-Werner'sche Theorie[1]), die eine Raumisomerie auch auf Komplexe mit = C = N — und — N = N — Bindung ausgedehnt wissen wollte. Das gab Veranlassung, die zuerst von H. C. Fehrlin im Falle des o-Nitrophenylglyoxylsäurephenylhydrazons[2]), dann auch bei anderen Hydrazonen beobachtete Isomerie-Erscheinung[3]) einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen, deren Endzweck es sein mußte durch Bestimmung der Konfiguration den Zusammenhang mit der Hantzsch-Werner'schen Auffassung herzustellen.

Zuerst gelang dies einwandfrei auf Grund der im hiesigen Institut vorgenommenen Versuche bei den in zwei Formen:

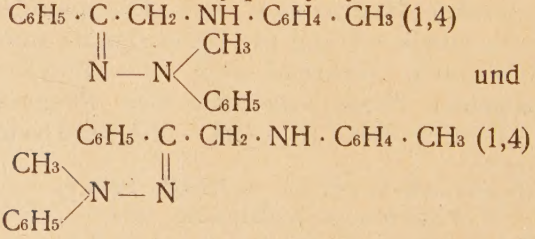
$$\begin{array}{c} R\text{-}NH\text{-}N \\ \| \\ R'S-C-SR'' \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} R\text{-}NH\text{-}N \\ \| \\ R''S-C-SR' \end{array}$$

auftretenden Hydrazonen von Dithiokohlensäureestern[4]), sowie solchen der Glyoxylsäure samt ihrem Methylester[5]), während sich die weiterhin herangezogenen Phenylhydrazone des Phenacylamins $C_6H_5 \cdot C\,(:N \cdot NH \cdot R') \cdot CH_2 \cdot NH_2$ und seiner Ab-

1) Hantzsch-Werner, B. XXIII, 1890, 11.
2) H. C. Fehrlin, B. XXIII, 1890, 1574.
3) Vgl. Werner, Stereochemie.
4) M. Busch, B. XLV, 1912, 73.
5) M. Busch, Achterfeld u. Seufert, Journ. p. Ch. 92, 1915.

kömmlinge[6]) zunächst diesem Streben widersetzten. Erst als man später bei einer Anzahl von Phenacylhydrazonen der allgemeinen Form $C_6H_5 \cdot C (: N \cdot NH \cdot R') \cdot CH_2 \cdot NH \cdot R'$ zweier Isomeren in ergiebiger Menge habhaft zu werden vermochte[7]), konnte auch in diesem Falle mittels Konfigurationsbestimmung die Hydrazonisomerie endgültig als eine solche des Raumes erkannt werden.

Im Anschluß an diese bisher gewonnenen Ergebnisse galt es bei den hier vorliegenden Versuchen den noch unbekannten Isomerieverhältnissen von Hydrazonen Beachtung zu schenken, bei denen ein- und zweifache Substitutionen im Hydrazin- wie auch im Aminoketonrest mannigfaltige Abwechslung boten, insbesondere aber festzustellen, ob und wieweit eine zwischen der N-Isomerie der Hydrazone und der C-Isomerie der optisch Aktiven mögliche Analogie existiert, die ihren Ausdruck im Erfassen einer aus den beiden Isomeren resultierenden racemischen Form finden müßte. In Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte wandte ich mich zunächst dem Phenacylcyclohexylamin $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$ zu, das im Hinblick auf die gesteigerte Basizität und die daraus zu erwartende Beeinflussung der Isomerenbildung bei Anwendung primärer und sekundärer Hydrazone besonderes Interesse erweckte. Dem schloß sich weiterhin das Phenacyl-p-toluidin an, das vor allem mit seinem in zwei isomeren Formen auftretenden Methylphenylhydrazon:



$C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (1,4)

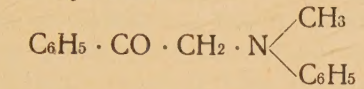
und

$C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (1,4)

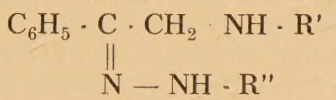
6) M. Busch u. Hefele, Jour. p. Ch. 83, 1911, 425.

7) M. Busch, Friedenberger u. Tischbein, B. LVII, 1924, II, 1783.

durch die Bildung des gesuchten Racems hervortrat, während primäre und sekundäre Hydrazone des Phenacyl-1-methylanilins

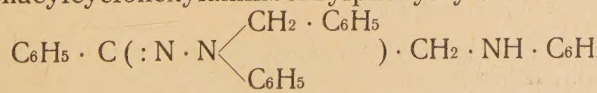


den Abschluß bildeten. Als eine besondere Bosheit der Materie mag es angesehen werden, daß es nur in je einem Falle der drei angeführten Hauptgruppen gelang zwei Hydrazonisomere zu isolieren; in allen anderen Fällen traten die Kondensationsprodukte nur in einer, dem Verhalten nach in der h-Form



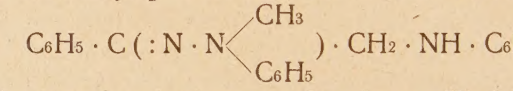
hervor. Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß wir uns die von H. Meisenheimer im Falle der Oxim-Isomerie eingeführten Benennungen von h- und n-Form für die hochschmelzende, stabile syn- bezw. für die niedriger schmelzende, labile anti-Modifikation auch für die Hydrazonisomeren zu eigen gemacht haben.

Für die Bildungsweise der Hydrazone und damit auch der Isomeren ist der Charakter der jeweiligen Hydrazine und Aminoketone maßgebend. Zusammenfassend kann an Hand der praktischen Versuche festgestellt werden, daß zunehmender Mangel an beweglichem Wasserstoff in den Amin- und Hydrazinresten sich mehr und mehr lähmend auf die Kondensationsreaktion in Alkohol auszuwirken scheint. Während z. B. das mit primärer Amingruppe versehene Phenacylcyclohexylamin mit primären Hydrazinen, in völligem Einklang mit früher gesammelten Erfahrungen, in Äthylalkohollösung mit geringem Eisessigzusatz bei gewöhnlicher Temperatur reagiert, bedarf es bei Anwendung sekundärer Hydrazine, wie es die Kondensation zum Phenacylcyclohexylaminbenzylphenylhydrazon



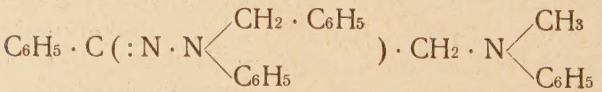
zeigt, längeren Erwärmens der Lösung. Daß sich dabei die notwendige Anwendung höherer Temperaturen ungünstig im Sinne einer Isomerenbildung auswirken muß, liegt auf der Hand, da zunehmende Wärme nur zu leicht die Entstehung einer labilen n-Form zu Gunsten der stabilen Modifikation fast oder ganz unterbindet. Isomere konnten deshalb nur beim Phenacylcyclohexylamin-o-tolylhydrazon $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3\ (1,2)) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$ erhalten werden, bei dem neben der niedrigen Temperatur der o-Substituent seinen bereits in früheren Fällen[8]) beobachteten günstigen Einfluß auf die Bildung von Isomeren geltend machte.

Für die Kondensation zum Methylphenylhydrazon des Phenacyl-p-toluidins, in dessen Molekel



sich primäres Amin mit sekundärem Hydrazin paart, ist ebenso Wärme erforderlich; die beiden Isomeren entstehen hier nur dann in einigermaßen ersprießlicher Ausbeute, wenn man die essigsaure alkoholische Suspension der beiden Komponenten für einige Stunden einer Maximaltemperatur von 60 bis 65 °C aussetzt.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei der mit dem Phenacyl-1-methylanilin herangezogenen Gruppierung eines sekundären Aminoketons mit ebensolchen Hydrazinen. Bei gewöhnlicher und bei Siedetemperatur bleibt die Reaktion in Alkohol überhaupt aus; erst die Wahl von Chloroform unter Eisessig-Zugabe ließ die Kondensation eintreten und erbrachte im Phenacyl-1-methylanilin-benzylphenylhydrazon



zwei isomere Körper.

---

8) Vgl. M. Busch, Friedenberger u. Tischbein, Ber. LVII, 1924, 1783.

Umlagerung: Da bei den angeführten Isomerenpaaren zwischen den beiden Formen ein markanter Unterschied in Bezug auf Krystallform, Farbe und Schmelzpunkt hervortritt, war es möglich die Umlagerung der einen Form in die andere genauer zu verfolgen. R. Störmer[9]) hat die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht als Mittel erkannt, um bei Stereoisomeren sowohl nach der einen, wie auch nach der anderen Richtung hin eine gegenseitige innermolekulare Umlagerung zu veranlassen. Im Gegensatz zu dieser photochemischen Methode, der überdies bei den vor Jahren an isomeren Hydrazonen vorgenommenen Versuchen ein Erfolg versagt geblieben, kam es bei unseren Hydrazonisomeren darauf an, lediglich mittels chemischer Agenzien, evtl. mit Hilfe von Wärmezufuhr zu einem Resultat zu gelangen, das sich, in Rücksich auf die im Vergleich zur Ulviol-Bestrahlung auferlegte energetische Beschränkung nur auf die Umlagerung von der energiereicheren n- zur = ärmeren h-Form beziehen konnte. Um nämlich zu einer Umwandlung zu kommen, ist es notwendig einen bestimmten Schwellenwert zu erreichen, der seinerseits aus ersichtlichen Gründen dem energiereicheren System näher liegen muß als dem hiezu isomeren Typus. Damit ist freilich nicht ausgeschlossen, daß er dennoch mit einfachen Mitteln von jenem aus nicht zu erreichen ist, wie es uns die Verhältnisse bei den zwei isomeren Phnacylcyclohexylamin-o-tolylhydrazonen

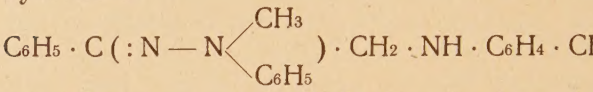
$C_6H_5 \cdot C(:N-NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$

veranschaulichen. Die bereits eingangs für dieses Molekül hervorgehobene Steigerung in der Basizität mag den Anlaß dafür bilden, daß der genannte Schwellenwert bei der Umlagerung von -n- nach -h- nicht erreicht und damit auch die Umwandlung selbst nicht vollzogen werden konnte; es blieb dabei allerdings unversucht die auffallende Stabilität dieser

9) R. Störmer u. Friderici, B. XLI, 1908, 324; R. Störmer, B. XLII, 1909, 4865 u. B. XLIV, 1911, 637.

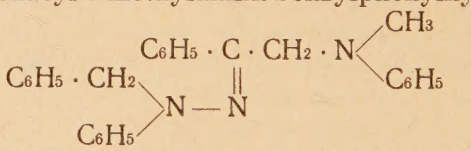
n-Form mit Hilfe wirksamster Kräfte, wie Photoenergie zu brechen.

Die interessanten Versuche der Umlagerung bei den Isomeren des Phenacyl-p-toluidin-methylphenylhydrazons



unterstreichen nur die Bedeutung des hypothetischen Schwellenwertes im Verlaufe des Prozesses. Es ist scheinbar nur eine ganz bestimmte, der in Eisessig gelösten n-Modifikation dieses Hydrazons durch Erwärmung zugeführte Energiemenge, die gemeinsam mit der katalytischen Kraft des Eisessigs die Bildung der isomeren h-Form veranlaßt. Führt man demgegenüber der erwähnten Lösung zu wenig Wärme zu, so bleibt die Ausgangsform erhalten, während bei Zufuhr über einen bestimmten Höchstwert hinaus nur zu leicht ein weitgehender Zerfall des Hydrazonmoleküls bewirkt wird.

Beim dritten Paar von Stereoisomeren, also beim labilenPhenacyl-1-methylanilin-benzylphenylhydrazon



ließ die Zugabe von 1—2 Tropfen alkoholischer Salzsäure zu seiner alkoholischen Lösung bei Siedetemperatur nach kurzem Stehen und nachfolgendem Neutralisieren mit Ammoniak die beinahe farblosen Nadeln des h-Produktes zur Krystallisation gelangen. Die isomeren Körper legen somit auch in Bezug auf die Umlagerungsmöglichkeiten große Unterschiede an den Tag.

Für die Racemisierung optisch aktiver Verbindungen kommt, abgesehen von der Autoracemisierung mancher aktiver Körper ohne nachweisbaren äußeren Einfluß, nach C. Winther[10]) der Einfluß

10) C. Winther, Z. ph. Ch., 56, 1906, 466.

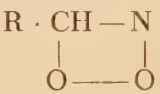
der Wärme beim trockenen Erhitzen, und nach P. Walden[11]) die verschiedene Wirkung des jeweiligen Lösungsmittels in Frage. Da in unserem Sonderfalle die Isomeren durch Erhitzen, besonders im Schmelzfluß gerne eine tiefergreifende Zersetzung erleiden, hieß es speziell auf den Einfluß des einzelnen Lösungsmittels ein Augenmerk zu richten. Unsere dahingehenden Versuche ergaben nun, — überdies in Übereinstimmung mit anderen im hiesigen Institute seit kurzer Zeit vorgenommenen Untersuchungen —, daß es in der Tat möglich ist bei geeigneter Wahl des Solvens von zwei isomeren Hydrazonformen aus zum Racemat zu gelangen, das wohl eine mehr oder weniger stabile Bindung der beiden Komponenten, vielleicht unter Zuhilfenahme bestimmter Nebenvalenzen, darstellen mag. Daß diese Verknüpfung nur als eine beschränkt gefestigte anzusehen ist, beweist die Tatsache, daß uns im Chloroform ein geeignetes Mittel in die Hand gegeben ist, den Zusammenhalt unter rücklaufender Spaltung in die beiden Faktoren wieder aufzuheben. Auf der anderen Seite redet die Möglichkeit, den Racemkörper in Methyl- oder Äthylalkohol umkrystallisieren zu können, einer immerhin beachtlichen Festigkeit des Moleküls das Wort. Als Lösungsmittel wählt man am besten Alkohol, Benzol oder Naphtalin, d. h. eine Flüssigkeit, in der die beiden Isomeren möglichst gleich leicht löslich sind, weil dadurch das nacheinander Auskrystallisieren der gelösten Substanzen gemäß ihrer verschiedenen Löslichkeit tunlichst verhindert wird.

Von den angeführten drei Isomerenpaaren ließen sich nur die beiden Formen des Phenacyl-p-toluidinmethylphenylhydrazons zum Racem zusammenführen, während sich die Isomeren des Phenacylcyclohexylamin-o-tolylhydrazons und des Phenacyl-1-methylanilin-benzylphenylhydrazons der Racemi-

11) P. Walden, Optische Umkehrerscheinungen (Vierweg & Sohn, Braunschweig 1919) 180.

sierung unzugänglich zeigten. Ob dieses hier partiell gewonnene Ergebnis allgemeingültigen Aufschluß geben kann, in welchem Maße der Charakter des Amin- und Hydrazinrestes in einem Phenacylaminohydrazonkomplex die Racembildung zu entscheiden vermag, steht noch nicht definitiv fest, da die Untersuchungen in dieser Richtung noch fortlaufen.. In dem angeführten Falle läßt sich jedenfalls die Betonung einer bestimmten Vorzugsrichtung bei der Racemisierung nicht von der Hand weisen.

Peroxyde: M. Busch und W. Dietz[12]) haben vor Jahren gezeigt, wie man auf einfachem Wege von Hydrazonen aus zu deren Oxydationsprodukten, den Hydrazonperoxyden



gelangen kann.

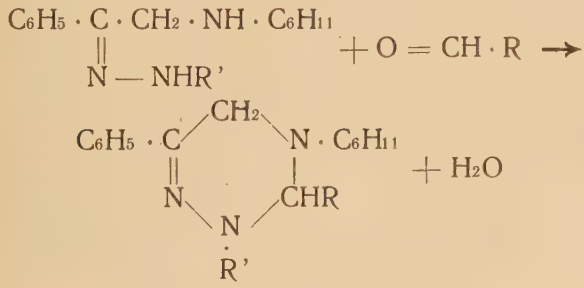
A. Becker und S. Schildknecht[13]) untersuchten, daran anschließend vor allem die Peroxydbildung bei Hydrazonen mit ausgesprochener Steigerung des basischen Charakters. Das bildete die Grundlage, um bei unseren Hydrazonisomeren festzustellen, ob es glückte von den beiden Modifikationen ausgehend zu zwei verschiedenen oder einem gemeinsamen Oxydationsprodukt zu gelangen, und darüber hinaus eine neue Möglichkeit der Umlagerung zu finden. Diesem Bestreben blieb aber ein Erfolg versagt; denn weder im Sauerstoffstrom noch auch unter Sauerstoffüberdruck in der Schüttelente erfolgte eine Absorption des Gases durch die im Benzol-Petroläthergemisch gelösten Substanzen.

Kondensation mit Aldehyden: Die endgültige Bestätigung der cis-trans Isomerie der Hydra-

12) M. Busch u. W. Dietz, B. XLVII, 1914, 3277.

13) A. Becker, Diss. Erlangen 1927 und S. Schildknecht, Diss. Erlangen 1928.

zone muß — das wurde schon früher[14]) betont — durch die zu einem Ringschluß führende, als Konfigurationsbestimmung anwendbare Kondensationsreaktion der malenoiden h-Modifikation, andererseits durch die lediglich einer Addition fähigen Reaktion der fumaroiden n-Form mit Aldehyden geliefert werden. Beide Möglichkeiten wurden hier, wenn auch aus leicht ersichtlichen Gründen nur bei den Isomeren des Phenacylcyclohexylamin-o-tolylhydrazons herangezogen. Daß es dabei von Vorteil ist im Interesse besser krystallisierender Reaktionsprodukte substituierte Aldehyde, am Besten mit o- oder p-Substituenten zu verwenden, lehrt die Erfahrung. Auf der anderen Seite bereitet es besondere Mühe bei der Aldol-ähnlichen Additionsreaktion der n-Form irgendwelche krystalline Produkte in die Hand zu bekommen. Die Triazinbildung entspricht der Formelgleichung:



14) M. Busch u. Hefele, Jour. p. Ch. 83, 1911, 425 und M. Busch, Friedenberger u. Tischbein, B. LVII, 1924, 1783.

Praktischer Teil.

Reinigung des technischen Cyclohexylamins:

Das technische Produkt wurde vor der Kondensation mit ω-Bromacetophenon einer Destillation unterzogen, in deren Verlauf ungefähr $^2/_3$ der Flüssigkeitsmenge konstant bei 95—96° übergingen, während der Rest ohne fixen Siedepunkt zwischen 96—135°C abdestillierte. Zur Reinigung des stark Wasser enthaltenden Amins wurde deshalb folgender Weg eingeschlagen:

Die Abscheidung der Hauptmengen Wassers aus dem Rohprodukt wurde durch Zugabe von festem Ätzkali, bis davon nichts mehr in Lösung ging, bewirkt. Nach der Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten im Scheidetrichter wurde die quantitativ stark beeinträchtigte Menge des Amins zwecks weiterer Trocknung über gepulvertem Ätzkali einer fraktionierten Destillation unterworfen, die schließlich ein wasserfreies, reines Cyclohexylamin vom Sdp. 134—135° in einer Ausbeute von nur 35—40% des technischen Rohmaterials in die Hand gab.

Phenacyl-cyclohexylamin,

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$

Phenacylamine lassen sich bekanntlich gewinnen, indem man die alkoholischen Lösungen von 1 Mol ω-Bromacetophenon und 2 Mol Amin zusammengibt. Im Falle des Phenacylcyclohexylamins ist der im Reaktionsverlauf auftretenden, leicht bis zum Sieden des Lösungsmittels führenden Selbsterwärmung Rechnung zu tragen, da eine solche Überhitzung in der Lage ist die Ausbeute durch ölige Produkte, die Folgeerscheinungen tieferen Zerfalls, stark herabzudrücken. Man verfährt deshalb am

Besten dergestalt, daß man eine konzentrierte Lösung des Bromacetophenons in Alkohol unter gleichzeitiger Kühlung tropfenweise der alkoholischen Aminlösung hinzufügt und dann nach ca. 30 Minutenlangem Stehen durch vorsichtige Zugabe von Wasser das Kondensationsprodukt zur Kristallisation bringt. Das Phenacylcyclohexylamin bildet feine, im reinen Zustand nahezu farblose Nadeln vom Smp. 118—119° u. Z., denen ein dem Ammoniak ähnelnder Geruch anhaftet. Die Substanz ist in Chloroform, Benzol und warmem Alkohol leicht, in Petroläther schwer löslich und wird in einer Ausbeute von ca. 65 % gewonnen.

Der Versuch, das den Bromwasserstoff bindende zweite Mol. Amin durch ein Mol Pyridin zu ersetzen, erbrachte eine schlechte Ausbeute; neben einer geringen Menge der Phenacylbase wurde auch erstaunlicherweise das bei 254° schmelzende bromwasserstoffsaure Phenacylcyclohexylamin in Form schimmernder Nadeln isoliert. Um das letztere in einer Menge von 70 % zu erhalten, geht man von der Kondensation der Komponenten im Verhältnis von 1 Mol: 1 Mol in alkoholischer Lösung aus und bringt das Reaktionsprodukt durch Zugabe von Äther zur Abscheidung.

0,1260 g Substanz : 7,1 ccm N (21° und 736 mm).
$C_{14}H_{19}ON$: Ber. N 6,45; Gef.: 6,34.

Phenylhydrazon des Phenacylcyclohexylamins.

$C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$

Das bromwasserstoffsaure Salz des Phenacylcyclohexylamins wurde mit Phenylhydrazin in Alkohol unter Zugabe der berechneten Menge Natriumacetat suspendiert und die Flüssigkeit einige Zeit lang sich selbst überlassen. Die neben dunklem Öl wieder zur Kristallisation gelangenden Nadeln waren unverändertes Ausgangsmaterial mit dem Smp. 254°, während die öligen Bestandteile aus keinem Lö-

sungsmittel krystallin zu erhalten waren. Es hat sich im Laufe dieser Kondensationsversuche, abgesehen von der die einzige Ausnahme bildenden Kondensation zum h-Phenacylcyclohexylamin-o-tolylhydrazon, überhaupt gezeigt, daß es vergebliches Bemühen ist, vom bromwasserstoffsauren Salz der einen Komponente aus zu einem krystallinen Hydrazon zu gelangen; weder ein großer Überschuß von Natriumacetat, noch Wärmezufuhr auf dem Wasserbade konnten dies zu Wege bringen.

Deshalb wurde weiterhin die freie Base $C_{14}H_{19}ON$ zur Hydrazonkendensation verwandt. Der neue Ansatz umfaßte die Aminobase, dazu das Hydrazin in ungefähr 5%igem Überschuß in essigsaurer Alkohollösung. Nach mehrstündigem Stehen gelangten, neben einer beträchtlichen Menge dunklen Öles, das wohl kompliziertere Oxydationsprodukte darstellen mag, dunkelgelbe, derbe Krystalle zur Abscheidung, die, aus Schwefelwasserstoff haltigem Alkohol, um Autoxydation zu unterbinden, umkristallisiert, den Schmelzpunkt 108—109° besaßen. Die Verwendung von Schwefelwasserstoff mag auf's Erste befremden, da er, wie man früher fand, befähigt ist Umlagerungen von n- zu h-Hydrazonformen zu bewirken. Es hat sich aber gezeigt, daß ihm bei den an dieser Stelle untersuchten Hydrazonen diese Befähigung nicht zukommt. Nach wiederholtem Umkristallisieren lag das Phenacylcyclohexylamin-phenylhydrazon in Form gelber, feiner Drusen vor, die in Petroläther und kaltem Ligroin schwer, in Benzol, Äther, Chloroform und warmem Alkohol leicht löslich sind. Die Ausbeute betrug etwa 27%. Unterläßt man die Zugabe von 1—2 Tropfen Eisessig zur Reaktionsflüssigkeit, so wird dadurch die Ausbeute an Kondensationsprodukt noch wesentlich herabgedrückt.

Versuche, das so erhaltene Hydrazon in Benzol-Petrolätherlösung sowohl im strömenden Sauerstoff, wie auch unter Sauerstoffdruck im Schüttelgefäß innerhalb von je zwei Stunden in das Peroxyd überzuführen, erbrachten kein positives Ergebnis.

Es ist hier hervorzuheben, daß im Laufe der Kondensationsversuche zum Phenacylcyclohexylaminphenylhydrazon keine zweite isomere Form, die sich gegebenen Falles durch Verschiedenheit in der Krystallform oder in der Löslichkeit hätte zu erkennen geben können, aufgefunden wurde.

0,0967 g Substanz: 11,8 ccm N (20° und 731 mm).
$C_{20}H_{25}N_3$: Ber. N 13,68, Gef. 13,67.

o-Tolylhydrazon des Phenacylcyclohexylamin's.

$C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$

Ortho-substituierte Aryl-Hydrazone scheinen gemäß älteren Erfahrungen[1]) die Bildung der labilen β- oder n-Form vorwiegend zu beeinflussen. Das o-Tolylhydrazon des Phenacylcylohexylamins rechtfertigte diese Auffassung, indem es neben einer Hauptmenge von niedrig schmelzendem Hydrazon die hiezu isomere stabile Form bis auf einen bescheidenen Kleinanteil zurücktreten ließ. Die freie Aminbase und das in geringem Überschuß angewandte Hydrazin (am Vorteilhaftesten verwendet man dazu ein frisch umkrystallisiertes und deshalb ölfreies Material) wurden in Alkohol unter Zusatz von wenig Eisessig suspendiert; dabei ging der Rest des Amins in der mehr und mehr gegen Rot nachdunkelnden Flüssigkeit in Lösung. Nach ungefähr zweistündigem Stehen schieden sich rotgelbe, verfilzte, durch Ölbeimengungen verunreinigte Nadeln ab, die, wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, den Smp. 89—90° hatten und in heißem Alkohol, in Benzol und Chloroform leicht, in kaltem Ligroin und in Petroläther ziemlich schwer löslich sind. Die gleichen Nadeln wurden überdies erhalten, wenn man zur Vermeidung der bei Hydrazonen

1) M. Busch, Achterfeld u. Seufert, Jour. p. Ch. 92, 1915 und M. Busch, Friedenberger und Tischbein, B. LVII, 1924, 1783.

leicht einsetzenden Autoxydation in die alkoholische Lösung beider Komponenten für kurze Zeit Schwefelwasserstoff einführte, bezw. 1—2 Tropfen Hydrazinhydrat gab. Die Ausbeute belief sich auf rund 42%.

0,1067 g Substanz: 13,7 ccm N (17° und 747 mm).
$C_{21}H_{27}N_3$: Ber. N 14,68; Gef. 14,86.

Durch starke Reduktionsmittel, wie Zinkstaub mit Eisessig wird der genannte Hydrazonkörper in keiner Weise angegriffen. Aus der goldgelb gefärbten Eisessiglösung fallen, nach dem Abfiltrieren überschüssigen Zinkstaubes, durch Versetzen mit geringen Mengen Wassers erneut die Nadeln mit dem Smp. 89—90° an. Ein evtl. bereits im Kondensationsverlauf in Form eines Dihydro-osotriazol's entstandenes Oxydationsprodukt müßte hiebei, zwar nicht zum Hydrazon zurück, wohl aber zu einem Tetrahydro-osotriazol:

reduziert werden können. Der Körper mit dem Smp. 89—90° hingegen zeigt somit die den Hydrazonen eigene Widerstandskraft gegenüber Reduktionsmitteln und erbrachte vor allem bei der Vornahme eines Mischschmelzpunktes mit der weiterhin gewonnenen hochschmelzenden Form des Phenacylcyclohexylamin-o-tolylhydrazon's den Beweis seiner Hydrazonnatur.

Des h-ortho-Tolylhydrazons vermag man zwar nicht neben der tiefschmelzenden Form habhaft zu werden; wohl aber ist es zu fassen, wenn man bei der Kondensation an Stelle der freien Aminoketonbase von deren bromwasserstoffsaurem Salze aus-

2) M. Busch und Hefele, Jour. p. Ch. 83, 1911, 427.

geht — übrigens ein Verfahren, das bei allen anderen dargestellten Hydrazonen des Erfolges entbehrte — dem man einen kleinen Überschuß an berechnetem Natriumacetat hinzufügt. Die hiebei aus der Reaktionsflüssigkeit, evtl. auf geringen Wasserzusatz auskrystallisierenden derben, gelben Körner besitzen im gereinigten Zustand den Smp. 128° und werden ferner noch erhalten, so man die Kondensation zwischen der Ketobase und dem Hydrazin sich in Petrolätherlösung vollziehen läßt; dabei gibt eine zunehmende, durch Wasserabscheidung verursachte Trübung des Lösungsmittels den fortschreitenden Reaktionsverlauf deutlich zu erkennen. Gibt man hiezu nach geraumer Zeit annähernd die gleiche Menge Alkohol und läßt aus dem schräg liegenden Gefäß das leichter flüchtige Lösungsmittel verdunsten, so krystallisiert in Bälde der Körper mit dem Smp. 128°. Er ist in Ligroin, Petroläther und Alkohol in der Kälte ziemlich schwer löslich, während er von Benzol und Chloroform bei jeder Temperatur leicht aufgenommen wird. Die Ausbeute liegt bei rund 30%.

Der Mischschmelzpunkt der beiden Hydrazonkörper lag stets zwischen den beiden Einzelschmelzpunkten, eine Tatsache, die die Isomerie der beiden Produkte als sicher und gesichert erscheinen läßt.

0,1173 g Substanz: 15,6 ccm N (20,5° und 733 mm). h-Form: $C_{21}H_{27}N_3$: Ber. N 14,68, Gef. 14,92.

Versuche, die zum Ziele hatten die h- samt der n-Form des o-Tolylhydrazons in Peroxyde umzuwandeln, zeitigten keinen Erfolg; sowohl nach der Behandlung mit strömendem Sauerstoff, als auch unter Sauerstoffüberdrück in der Schüttelente gelangten beide Körper mit unveränderten Schmelzpunkten aus den Benzol-Petrolätherlösungen wieder zur Krystallisation.

Das Versetzen der alkoholischen Lösung einer labilen Hydrazonform mit Schwefelwasserstoff hatte

an bereits erwähnter Stelle zu einer Umlagerung nach der stabilen syn-Form geführt. Das in gleicher Weise behandelte n-Phenacylcyclohexylamin-o-tolylhydrazon erwies sich aber zu stabil. Mit dem Erkalten der bei erhöhter Temperatur mit Schwefelwasserstoffgas gesättigten alkoholischen Lösung des Körpers Smp. 89—90° fielen die goldgelben Nadeln des Ausgangsproduktes erneut an. Durch Zugabe weniger Tropfen alkoholischer Salzsäure wird eine Zersetzung des Moleküls veranlaßt die durch dunkelrote Färbung der Flüssigkeit und durch Abscheidung stark gefärbter, nicht krystallisierender, öliger Bestandteile in Erscheinung tritt. Nur rasche Bindung der schädlichen Säure durch Neutralisation mit Ammoniak vermag dem Einhalt zu tun und das Ausgangsmaterial mit geringer Einbuße unverändert wieder zur Abscheidung zu bringen. Kochen der alkoholischen Hydrazonlösung unter Rückfluß auf dem Wasserbade, sowie Kochen der Eisessiglösung, das ebenso die Umlagerung zur h-Form erzwingen sollte, erbrachte auch nur zähes Öl, das keine Krystalle mehr herausgab.

Kondensation mit Aldehyden:

I. h-Form:

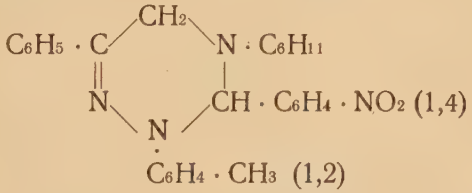
1. Formaldehyd: Das h-Phenacylcyclohexylamin-o-tolylhydrazon wurde möglichst konzentriert in heißem Alkohol aufgenommen und zu der heißen Lösung eine ca. 40%ige wässerige Lösung von Formaldehyd im Überschuß gegeben. Da sich nach längerem Stehen keine Krystallisation zeigte, wurde tropfenweise Wasser bis zur ansetzenden Trübung hinzugefügt und mit wenig Äther wieder geklärt. Es schied sich nun rasch ein hellgelbes Öl ab, das weder aus Alkohol noch sonst einem Lösungsmittel krystallisierte.

2. Benzaldehyd: Die beiden Komponenten wurden auch hier heiß in Alkohol gelöst und hiezu als

Katalysator noch in der Hitze 1—2 Tropfen konzentrierte Salzsäure gegeben. Das vermutliche Kondensationsprodukt fiel auch hier immer wieder ölig an.

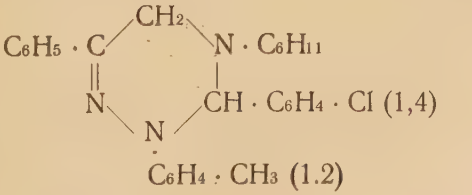
Daß substituierte Aldehyde den Vorzug beanspruchen dürfen leichter kristallisierbare Reaktionsprodukte zu liefern, bewiesen die beiden nächstfolgenden Versuche.

3. p-Nitrobenzaldehyd: Das h-Hydrazon wurde mit dem Aldehyd, ungefähr in 5%igem Überschuß angewandt, in siedendem Alkohol gelöst und in die noch heiße Lösung wenige Tropfen Salzsäure gegeben. Nach geraumem Stehen krystallisierten derbe, gelbe Platten mit dem Smp. 155—156° aus, die von Benzol leicht, von Alkohol, Ligroin und Petroläther reichlich schwer aufgenommen werden. Eine vorgenommene N-Bestimmung bestätigte die Bildung des Triazin's nach der Form:



0,1084 g Substanz 12,3 ccm N (23° und 738 mm).
$C_{28}H_{30}N_4O_2$: Ber. N 12,33; Gef. 12,71.

4. p-Chlorbenzaldehyd: Der hier unter den gleichen Bedingungen — wie sub. 3. — gewonnene Triazinkörper besaß nach mehrmaligem Umkrystallisieren den fixen Smp. 131° und trat in Gestalt langer, nahezu farbloser Nadeln auf, die in Benzol und Chloroform leicht, in Alkohol und Ligroin bei gewöhnlicher Temperatur schwerer löslich sind.



0,1073 g Substanz: 9,3 ccm N (24° und 741 mm).
$C_{28}H_{30}N_3Cl$: Ber. N 9,47, Gef. 9,71.

II. n-Form:

Der räumlichen Lagerung der n-Hydrazonmolekel zufolge können hier keine analogen Kondensationsprodukte, wenn nicht infolge partieller Umlagerung, erwartet werden; wohl aber ist eine der Aldol-Kondensation ähnliche, an der wirksamen = C = O-Doppelbindung stattfindende Additionsreaktion denkbar. Fraglich ist dabei nur das Erfassen irgendwelcher krystalliner Produkte, da die genannten Additionskörper nur zu gerne als dickflüssige, dunkelfarbige Öle anfallen. Es ist hier nun auch tatsächlich nicht gelungen Kristalle in die Hand zu bekommen.

1. p-Nitrobenzaldehyd: Nach dem in der Siedehitze, unter Beigabe eines Tropfens konzentrierter Salzsäure erfolgten Lösung der beiden Kondensationsfaktoren in Alkohol, wurde aus der erkalteten, einige Zeit ruhigem Liegen überlassenen Flüssigkeit neben Spuren unveränderten Hydrazonausgangskörpers nur zähes, nicht kristallisierbares Öl durch Wasserzugabe gefällt.

2. m-Nitrobenzaldehyd: Auch hier mißlang die Isolierung kristalliner Produkte, da das dunkle Öl aus den verschiedentlich angewandten Lösungsmitteln stets wieder als solches zum Vorschein kam.

3. p-Chlorbenzaldehyd: Dieser Versuch schlug ebenso fehl und erbrachte nur Öl.

Racemisierung:

Im Hinblick auf den negativen Erfolg dieses Versuches ist nur zu bemerken, daß Alkohol, Benzol und Naphtalin als Lösungsmittel herangezogen wurden, weil die beiden Isomeren sich darin in günstiger Voraussetzung angenähert gleichmäßig leicht lösen; verwendet wurden jeweils 0,15 g der zwei Formen, die nach dem Fehlschlagen der Versuche bei An-

wendung einiger Sorgfalt wieder voneinander getrennt zu werden vermochten.

Benzylphenylhydrazon des Phenacylcyclohexylamins.

$$C_6H_5 \cdot C(:N-N\langle^{CH_2 \cdot C_6H_5}_{C_6H_5}) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$$

Erhitzt man molekulare Mengen des Aminoketons und des Hydrazins in essigsauer-alkoholischer Lösung etwa 30—45 Minuten lang unter Rückfluß, so scheiden sich nach dem Erkalten und nach einigem Stehen, evtl. auch wieder auf vorsichtigen Wasserzusatz, neben Öltröpfchen, gelbe Kristalldrusen ab, die aus heißem Ligroin umkristallisiert den Smp. 125° besitzen. Das Hydrazon bildet im Zustand völliger Reinheit schwachgelbe, zu dichten Drusen vereinigte, feine Nadeln, die in Benzol, Äther und Chloroform leicht, in Alkohol und Ligroin in der Kälte ziemlich schwer löslich sind. Die Ausbeute nähert sich bei Anwendung durchaus reiner Ausgangsmaterialien 40%.

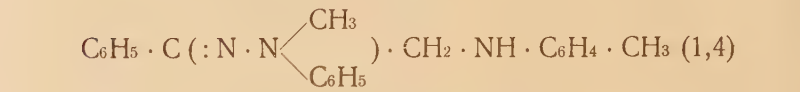
0,1207 g Substanz: 11,8 ccm N (24,5° und 743 mm)
$C_{27}H_{31}N_3$: Ber. N 10,58, Gef. 10,95.

Die Ausbeute an diesem Hydrazonkörper vermag noch bis zu 45% der Theorie gesteigert zu werden, wenn man die Reaktion bei Gegenwart nur geringster Eisessigmengen unter Innehaltung einer Temperatur von 40 bis höchstens 50° C. sich in Alkohol vollziehen läßt. Mit dem Erkalten scheiden sich die angegebenen gelben Kristalldrusen aus der rotgelben Flüssigkeit ab.

Durch Schwefelwasserstoff, Eisessig und alkoholische Salzsäure konnte an dem Körper keine Umlagerung erzielt werden, sodaß er wohl als die bei der Reaktion trotz der niedrigen Temperatur ausschließlich entstandene stabile h-Form anzusprechen sein dürfte; wenigstens wurde von dem Vorhanden-

sein einer hiezu isomeren zweiten Hydrazinform nicht die geringste Beobachtung gemacht. Aus leicht ersichtlichen Gründen mußten hier Triazinkondensationen mit Aldehyden oder Ketonen unterbleiben.

Methylphenylhydrazon des Phenacyl-p-toluidins.



Das schon früher von Eug. Lellmann und A. Donner[3]) dargestellte Aminoketon wurde aus ω-Bromacetophenon (1 Mol) und p-Toluidin (2 Mol) als gelbe Blättchen mit dem Smp. 134° in 80%iger Ausbeute gewonnen.

Die ohne Gegenwart von Eisessig im Laufe von 60 Stunden bei Zimmertemperatur noch ausbleibende Hydrazonkondensation erbrachte bei dessen Vorhandensein nach ungefähr 20 Stunden aus dem als Lösungsmittel angewandten Chloroform einen in glänzenden Blättchen kristallisierenden, bei 155,5° schmelzenden Körper, der in Benzol, Chloroform und Äther leicht, in Äthyl- und Methylalkohol in der Kälte schwer löslich ist. Die Ausbeute erreicht trotz der reichlichen Menge akzessorischer Ölbestandteile rund 45%.

0,1337 g Substanz: 14,95 ccm N (17,5° und 749 mm).
n-Form: $C_{22}H_{23}N_3$: Ber. N 12,77; Gef. 12,95.

Aus einem Reaktionsansatz in alkoholischer Lösung, der bei Gegenwart von wenig Eisessig im Laufe von 5—6 Stunden auf 60 bis 65° C Höchsttemperatur konstant gehalten wird, treten zwei isomere Hydrazonformen nebeneinander hervor. Mit dem Erkalten der Flüssigkeit kristallisieren wohl ausgebildete große, orangerote Prismen mit glanzlosen, feinen, gelblichen Nadeln in innigem Ge-

3) Eug. Lellmann und A. Donner, B. XXIII, 1890, 167.

menge aus. Durch sorgfältige fraktionierte Lösung und Kristallisation in Methyl- oder Äthylalkohol können die beiden Isomeren, das um Weniges schwerer lösliche, nadelförmige h- und das prismatische n-Produkt von einander getrennt und rein erhalten werden; und zwar die Prismen, die mit dem aus Chloroformlösung gewonnenen Körper identisch sind und bei 155,5° schmelzen in einer Ausbeute von 40—45%, die Nadeln, die den Smp. 160 bis 161° aufweisen, mit einer solchen von 15—20%.

Der Mischschmelzpunkt der beiden Körper lag zwischen den beiden Einzelschmelzpunkten.

0,0047/78 g Substanz: 0,540 ccm N (17° und 736 mm). h-Form: $C_{22}H_{23}N_3$: Ber. N 12,77, Gef. 12,89.

Eine Möglichkeit, die labile n- in die stabile h-Modifikation umzulagern bietet nur der Eisessig. Während Schwefelwasserstoff und alkoholische Salzsäure nicht dazu im Stande sind, vermag kurzes, etwa 3—4 Minuten währendes Aufkochen einer Eisessiglösung des n-Hydrazons eine Umlagerung zu bewirken. Geht man mit der Wärmezufuhr eben bis zum einmaligen Aufkochen des Lösungsmittels und läßt gleich wieder erkalten, so scheidet sich, am raschesten durch Zugabe eines Tropfens Wasser das unveränderte n-Hydrazon wieder ab, während das Einhalten einer Siedetemperatur auf die Dauer von 10—15 Minuten Zersetzung des Moleküls zu Wege bringt; allerdings scheint diese schädliche Nebenreaktion auch schon bei der Umlagerung selbst teilweise vor sich zu gehen, wofür die mit dem h-Hydrazon anfallende Menge öliger Abbauprodukte und die quantitative Schmälerung an kristallinem Umlagerungsmaterial deutlich spricht.

Racembildung:

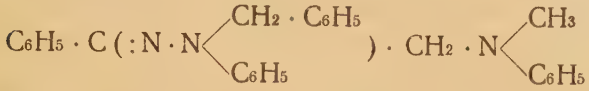
Löst man gleiche Gewichtsteile der n- und h-Form des Phenacyl-p-toluidin-methylphenylhydrazin's in möglichst wenig Benzol und läßt diese Lösung im ver-

schlossenen Gefäß einige Zeit aufrecht stehen, so schießen nach und nach dunkelgelbe Kristallnadel in drusenförmiger Dichte an, die den Smp. bei 176° zeigen, während ein zweiter Körper nicht mehr zum Vorschein gelangt. Dieser Körper mit dem Smp. 176° kann ohne besondere Gefahr in Äthyl- oder Methylalkohol umkristallisiert werden, ohne eine Spaltung in die beiden Komponenten zu erfahren. Hingegen erfolgt dies sofort und durchgreifend, sobald man das Racem — so sei dies lockere aneinander Gebundensein der beiden isomeren Hydrazonmodifikation genannt — mit Chloroform als Lösungsmittel in Berührung bringt; es resultieren dann wieder n- und h-Form mit dem Smp. 161° bzw. 155,5°. Diese Spaltung des Racemates nimmt man am Zweckmäßigsten dergestalt vor, daß man es in wenig Chloroform löst und dazu nach kurzer Zeit ungefähr das gleiche Volumen Alkohol gibt. Läßt man nun aus dem schiefliegenden Reagensgefäß das primäre Lösungsmittel verdunsten, so kristallisieren aus dem Chloroform-Alkoholgemisch die beiden isomeren Modifikationen in wohlausgebildeten Formen, gemäß ihrer verschiedenen alkoholischen Löslichkeit nacheinander aus und können schon durch rein mechanisches Auslesen isoliert werden.

0,0042/75 g Substanz: 0,485 ccm N (17° und 733 mm.)
Racem-Form: $C_{22}H_{23}N_3$: Ber. N 12,77; Gef. 12,88.

In Naphtalin und in absolut alkoholischer Lösung gelang es nicht gleiche Gewichtsteile der Stereoisomeren zum Racem zusammenzuschmieden; die beiden Formen schieden sich getrennt wieder nach ihrer Löslichkeit ab. Von vorneherein dürfte in diesem speziellen Falle die Möglichkeit der Racemisierung in Alkohol von geringer Wahrscheinlichkeit sein, da sich wohl schon bei der in Alkohol stattgefundenen Kondensation zum Hydrazon diese Form wenigstens zum Teil gebildet haben müßte.

Benzylphenylhydrazon des Phenacyl-1-methylanilins.



Dieses bereits aus Dimethylanilin dargestellte Phenacyl-methylanilid[4]) wurde aus 1 Mol ω-Bromacetophenon und 2 Mol Methylanilin[5]) in Form hellgelber, dünner Tafeln gewonnen, die bei 120° schmelzen.

Die Kondensation zum Hydrazon wurde zuerst in alkoholischer Lösung versucht, erbrachte aber im Hinblick auf die wohl infolge des gänzlich mangelnden Wasserstoffs stark lahmgelegte Reaktionsgegeschwindigkeit keinen Erfolg. Sowohl durch das Arbeiten mit den freien Basen, wie mit dem salzsauren Salz des Hydrazins, bei gewöhnlicher Temperatur, wie durch Kochen unter Rückfluß während 1—2 Stunden konnte die Kondensationsreaktion nicht in Gang gebracht werden. Bestenfalls war, wie gerade bei den Versuchen der zuletzt angeführten Art, eine beträchtliche Zersetzung des Ausgangsmaterials an Hand dunkler Ölprodukte festzustellen.

Daraufhin wurde der Alkohol mit Chloroform als Reaktionsflüssigkeit vertauscht. Der, unter geringer Eisessigzugabe schwach sauer gehaltene Ansatz in Chloroform der beiden darin leicht löslichen Reaktionsfaktoren wird während der Ruhezeit am Vorteilhaftesten in geschlossenem Gefäß und in der Dunkelheit aufbewahrt, um schmierige Autoxydationsprodukte, wenn auch in der Entstehung nicht ganz zu unterbinden, so doch beträchtlich zu mindern. Aus der stark rotorange gefärbten Lösung hinterbleibt, nach dem ohne Wärmezufuhr erfolgten Verdunsten des Lösungsmittels, ein dickflüssiges, braunes Öl, das nach kurzem Reiben gelbe Kristall-

4) W. Staedel und O. Suppermann, B. XIV, 1881, 983.
5) M. Busch und Hefele, Jour. p. Ch., 83, 1911, 450.

körner zur Erstarrung kommen läßt, die mit kaltem Alkohol zur Entfernung haftenden Öles gewaschen nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methyl- oder Äthylalkohol den reinen Smp. 121° einnehmen. Ein Mischschmelzpunkt dieses in feinverfilzten, gelblichen Nadeln kristallisierenden Hydrazons mit dem Aminoketon (Smp. 120°) ergab stets eine starke, bis auf 107—108° herabreichende Depression. Die Nadeln sind in Äther, Benzol. Chloroform leicht, in Alkohol schwerer löslich; die Ausbeute beträgt nahezu 40 %.

0,1087 g Substanz: 10,3 ccm N (18,5° und 737 mm).
$C_{28}H_{27}N_3$: Ber. N 10,37; Gef. 10,76.

Durch Zugabe von mehr Eisessig als Katalysator kann wohl die Reaktion in ihrem zeitlichen Verlaufe beschleunigt werden, doch heißt es dafür eine umso größere Menge öliger, die Ausbeute vermindernder Nebenprodukte in Kauf nehmen. Die Dauer des aufeinander Einwirkenlassens über ein gewisses, ungefähr 10 Stunden beanspruchendes Mindestmaß hinaus vermag auf die Quantität der Ausbeute keinen verbessernden Einfluß auszuüben: Ein Reaktionsansatz, der 24 Stunden sich selbst überlassen geblieben — also doppelt solange als der z. B. oben angeführte — zeigte ebenso nach 2—3stündigem Stehen die erste durch Wasserabscheidung veranlaßte Trübung des Chloroforms und ergab am Ende die gleiche Menge an Kondensationsprodukt.

Aus der durch Ausziehen und Waschen mit Alkohol gewonnenen Mutterlauge des bei 121° schmelzenden Hydrazons konnten durch geringe Wasserzugabe goldgelbe, derbe Blätter gefaßt werden, die aus Chloroform-Alkohol umkristallisiert bei 93 bis 94° schmolzen, und sich vom höher schmelzenden Produkt durch ihre um Weniges bessere Löslichkeit in kaltem Alkohol unterscheiden. Der Mischschmelz-

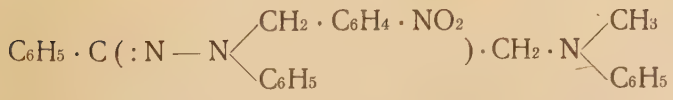
punkt der beiden erhaltenen Körper lag immer zwischen den beiden Einzelschmelzpunkten.

0,1109 g Substanz: 10,3 ccm N (19° und 742 mm).
$C_{28}H_{27}N_3$: Ber. N 10,37; Gef. 10,6.

Die Behandlung einer alkoholischen Lösung des n-Phenacyl-1-methylanilin-benzylphenylhydrazons mit Schwefelwasserstoff, bezw. das Kochen dieses Körpers in Eisessiglösung ermöglichte nicht die Umlagerung zur h-Form. Dagegen kommt es hiezu, wenn man der alkoholischen Lösung der labilen Modifikation bei Siedetemperatur 1—2 Tropfen alkoholischer Salzsäure hinzufügt und nach kurzer Zeit mit Ammoniak die Säure wieder abstumpft, um ein Zersetzen zu vermeiden. Nach dem Erkalten fällt ein Produkt an, das seinen Schmelzpunkt bereits gegen 116° besitzt und nach dem Umkristallisieren die h-Verbindung in reiner Form ergibt. Längeres Einwirken der Mineralsäure führt zu schmierigen Zersetzungsprodukten.

Die Bildung des Racems aus den beiden isomeren Hydrazonformen wurde auch hier angestrebt, verlief aber erfolglos. Im Schmelzfluß tritt dabei sehr leicht Zersetzung ein, während aus dem als Lösungsmittel angewandten Alkohol, Benzol und Naphtalin jeweils ein Gemenge der beiden Modifikationen mit einem zwischen den Einzelschmelzpunkten gelegenen Verflüssigungspunkt resultiert.

o-Nitrobenzylphenylhydrazon des Phenacyl-1-methylanilins.



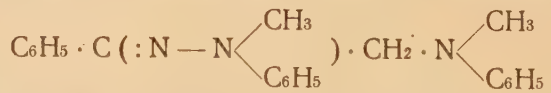
Die Kondensationsreaktion zu diesem Hydrazon findet in Alkohol ebensowenig das geeignete Lösungsmittel, sodaß es, selbst nach beinahe 2stündigem Kochen unter Rückfluß auf dem Wasser-

bade einer alkoholischen Lösung, unmöglich war, irgendwelche feste Kondensationsprodukte zu fassen. Löst man hingegen die beiden freien Ausgangsbasen konzentriert in Chloroform, setzt pro ½ g Ausgangsmaterial 6—7 Tropfen Eisessig hinzu und läßt stehen, so gibt sich bald die erste Wassertrübung zu erkennen, das erste Zeichen der begonnenen Reaktion. Nach insgesamt 15 Stunden Dauer gibt man zur Chloroformlösung das gleiche Volumen Alkohol, läßt das leicht flüchtige erste Lösungsmittel abdampfen und erhält so aus dem Alkohol feine, gelblich-weiße Nadeln, die wiederholt umkristallisiert scharf bei 124° schmelzen. Die Ausbeute des in Benzol, Chloroform leicht, in Äther und kaltem Alkohol schwerer löslichen Hydrazons beträgt 34%, stark geschmälert durch ölige Nebenprodukte.

0,0987 g Substanz: 10,8 ccm N (17° und 735 mm).
$C_{28}H_{26}N_4O_2$: Ber. N 12,43; Gef. 12,46.

Gegen alkoholische Salzsäure, Schwefelwasserstoff und Eisessig Einwirkung zeigte sich das Hydrazon stabil; die nahezu farblosen Nadeln kamen stets wieder mit unverändertem Schmelzpunkt zur Kristallisation.

Methylphenylhydrazon des Phenacyl-1-methylanilins.



Die beiden Komponenten kondensieren zum Hydrazon nur in Chloroformlösung unter Eisessigzugabe, wenn man den Ansatz für die Dauer von ungefähr 20 Stunden sich selbst in geschlossenem, dunkel aufbewahrtem Gefäß überläßt. Gibt man nach der genannten Zeit das gleiche Volumen Alkohol hinzu, so scheiden sich mit dem Verdunsten des Chloroforms langsam wohlausgebildete, gold-

gelbe, glitzernde Blättchen ab, die aus Chloroform-Alkohol umkristallisiert bei 156° schmelzen, und sich wie die anderen Hydrazonkörper leicht in Benzol, Chloroform, schwerer in Alkohol und Ligroin bei gewöhnlicher Temperatur lösen.

0,1472 g Substanz: 16,8 ccm N (18,5° und 743 mm).
$C_{22}H_{23}N_3$: Ber. N 12,77; Gef. 13,05.

Wird zur Kondensation wenig Eisessig, also z. B. nur 1—2 Tropfen auf 0,5 g Ausgangsmaterial, angewandt, so wird dafür eine längere Reaktionsdauer beansprucht; so wurde aus einem Ansatz, der im Vergleich zum vorausgehenden nur $^1/_3$ der Eisessigmenge — 2 Tropfen auf 0,5 g Substanz — enthielt, nach der gleichen Zeit des Einwirkens ein Produkt mit dem Smp. 111—112° erhalten. Nur durch wiederholtes fraktioniertes Lösen und Kristallisieren konnte dieses als ein inniges Gemenge unveränderten Ausgangsmaterials mit dem Hydrazonkörper Smp. 156° erkannt werden; erst nach 30—32stündigem Ruhen war dann die Hydrazonkondensation restlos vor sich gegangen, doch ohne eine zweite isomere Form entstehen zu lassen.

Gegen Schwefelwasserstoff, Eisessig und alkoholische Salzsäure zeigt sich das Phenacyl-1-methylanilin-methylphenylhydrazon im Sinne einer innermolekularen Umlagerung unempfindlich.

o-Tolylhydrazon des Phenacyl-1-methylanilins.

$$C_6H_5 \cdot C(:N-NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3\,(1,2)) \cdot CH_2 \cdot N\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}$$

Versuche, die Reaktion in Alkohol bei gewöhnlicher, oder bei 50° C Höchsttemperatur auszuführen, scheiterten, wahrscheinlich an der starken Beschränkung der Reaktionsgeschwindigkeit. Erst nach dem Kochen einer essigsauren Alkohollösung unter Rückfluß auf dem Wasserbade innerhalb von 1—2 Stun-

den scheiden sich beim Erkalten feine, seidenglänzende Nadeln ab, die sich während des Absaugens zu schimmernden Blättchen zusammenlegen und im reinen Zustand endgültig bei 116,5° schmelzen. Erstaunlicherweise ist bei Anwendung dieses orthosubstituierten, die Bildung von Stereoisomeren begünstigenden Hydrazins keine zweite Hydrazonmodifikation gefunden worden. Daß es allerdings mit dem Aminoketon auch ohne Eisessigzugabe ziemlich leicht in Chloroformlösung reagiert, das wird, im Gegensatz zu den anderen dargestellten Hydrazonen, als eine günstige Beeinflussung der Reaktion durch den ortho-Substituenten in Form gesteigerter Reaktionsgeschwindigkeit anzusprechen sein. Demnach begünstigt ein Substituent in ortho-Stellung teils die Isomerenbildung, teils die Reaktionsbedingungen.

Aus einer Lösung des Hydrazins und Aminoketons in Chloroform fallen nach ca. 12stündigem Stehen, wenn man auf Alkoholzugabe das Chloroform verdampfen läßt, nach und nach die gelben, glänzenden, schwert- bis spießförmigen Nadeln, die sich durch ihren bei 116—117° liegenden Schmelzpunkt als identisch mit dem aus Alkohol gewonnenen Körper erweisen. Die Ausbeute beträgt aus Alkohol nahezu 30%, aus Chloroform wenig über 50%.

0,1131 g Substanz: 13,1 ccm N (17,5° und 724 mm).
$C_{22}H_{23}N_3$: Ber. N 12,77; Gef. 12,97.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in seine alkoholische Lösung wird der Hydrazonkörper nicht verändert. Länger anhaltendes Kochen in Eisessig, sowie längeres Einwirken alkoholischer Salzsäure dagegen verursacht leicht eine weitergehende Zersetzung der Molekel.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geheimrat Univ.-Prof. Dr. M. Busch für die Anregung zu dieser Arbeit und alle wertvolle Unterstützung meinen verbindlichsten, ergebensten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich wurde am 15. Oktober 1901 zu Schweinfurt a. M. als jüngster Sohn des dortigen Stadtpfarrers Julius Küspert, jetzigen Dekans in Leutershausen, und seiner Ehefrau Annelore geb. Wilcke geboren. Vier Jahre besuchte ich in Schweinfurt die Volksschule und trat dann in das dortige humanistische Gymnasium über, vollendete aber mein humanistisches Studium am Alten Gymnasium zu Bamberg, wo ich im April 1921 das Reifezeugnis erhielt. Da ich mich für das Studium der Chemie entschied, bezog ich die Universität Erlangen, wo ich im April 1926 mein erstes chemisches Verbandsexamen und nach zwei in Würzburg verbrachten Semestern, im April 1927 auch das zweite chemische Verbandsexamen ablegte. Seitdem habe ich mich mit der mir von Herrn Geheimrat Professor Dr. M. Busch freundlichst überlassenen Arbeit über: „Racemie bei isomeren Hydrazonen von Phenacylaminen“ beschäftigt.

Ich bin evangelischer Konfession und besitze die bayerische Staatsangehörigkeit.